



Image 1714

Docket No. 1999DE121

Patent

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: Weferling et al.

Docket: 1999DE121

Serial No.: 09/578,420

Group Art Unit: 1714

Filed: 5/25/2000

Examiner: Anthony, J.D.

For: Process For Preparing (Metal) Alkylphosphonites II

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop:  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country:	Germany
Application No.	199 23 743.3
Filing Date:	25 May 1999

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,

Anthony A. Bisulca  
Attorney for Applicant  
Registration No. 40,913

**(CUSTOMER NUMBER 25,255)**

Clariant Corporation  
Industrial Property Department  
4000 Monroe Road  
Charlotte, NC 28205  
Phone 704 331-7151  
Fax 704 331-7707

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service in an envelope addressed to the **Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450** with sufficient postage as first class mail.

Vicki L. Sgro  
Date of Mailing:

3-15-04



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 23 743.3  
**Anmeldetag:** 25. Mai 1999  
**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren II  
**IPC:** C 07 F 9/48

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.**

München, den 27. Juni 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Hoß

## Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren II

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten (Metall)salze von Alkylphosphonigen Säuren.

Organische Phosphorverbindungen gewinnen zunehmend an technischer Bedeutung. Sie werden hauptsächlich zur Herstellung von Herbiziden oder als Herbizid selbst, als Extraktionsmittel und als Flammenschutzmittel eingesetzt. Als Ausgangsmaterialien werden bevorzugt  $\text{PH}_3$  und Phosphorhalogenide verwendet, die ihrerseits wiederum aus gelbem Phosphor hergestellt werden müssen.

Die Umsetzung von rotem Phosphor im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid/-Kaliumhydroxid (DMSO/KOH) mit Acetylenen oder Olefinen als Alkylierungsmittel (Trofimov et al., Phosphorus, Sulfur and Silicon 55, 271, 1991) liefert bevorzugt Triorganylphosphane und -oxide.

Die Alkylierung von rotem Phosphor mit Acrylnitril führt unter den vorgenannten Bedingungen bei Ultraschallung des Reaktionsgemisches vorwiegend zu sekundärem Phosphanoxid. Wird 1,1-Diphenylethylen eingesetzt, erhält man dabei tert. Phosphanoxid (30%), sek. Phosphanoxid (10 %) und Phosphinsäure (35 %) [D. Semenzin et al., Tetrahedron Letters 35, 3297, 1994].

Auch ist versucht worden (Trofimov et al., Main Group Chem. News 4, 18, 1996, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 109/110, 601, 1996), elementaren Phosphor in seiner roten Modifikation mit Alkylhalogeniden in Anwesenheit von Kaliumhydroxid, Wasser, Dioxan und einem Phasen-Transfer-Katalysator umzusetzen. Als Hauptprodukt wurden tert. Phos-

phanoxide gefunden (bis zu 75 % bei Benzylbromid, etwa 60 - 65 % bei Butylbromid). Als Nebenprodukte werden sek. Phosphanoxide und Phosphinsäureester mit 19 % bzw. 6 % erhalten, erstere aber nur in Anwesenheit von Zinkpulver als reduzierendem Agens.

Die vorgenannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß zunächst erst einmal der rote Phosphor oder aber Phosphororganische Zwischenprodukte hergestellt werden müssen. Diese Verfahren sind technisch sehr aufwendig und somit auch nicht wirtschaftlich, die erzeugten Produkte müssen oft mühsam nachgereinigt werden. Gerade die gezielte Herstellung bestimmter Verbindungen in hoher Ausbeute ist oftmals besonders schwierig.

Auch scheiden eine Reihe von Edukten, wie halogenhaltige Phosphorverbindungen oder Phosphine aufgrund ihrer Umweltgefährlichkeit von vornherein für ein großtechnisches und wirtschaftliches Verfahren aus.

Es besteht daher ein Bedarf an Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren, welches auf einfache Art und Weise durchführbar ist und bei dem einheitliche Produkte in hoher Ausbeute erhalten werden. Auch sollte ein solches Verfahren den bisher bekannten wirtschaftlich und umwelttechnisch deutlich überlegen sein.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und mit dem sich die gewünschten Endprodukte problemlos herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß man elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Carbonaten, Bicarbonaten, Amiden, Alkoholaten, Aminbasen und/oder festen Hydroxiden als Basen umsetzt.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System aus mindestens einer Base und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

Bevorzugt werden als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt.

Bevorzugt werden als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, eingesetzt.

Besonders bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, eingesetzt.

Bevorzugt wird die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide.

Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C.

Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur 0 bis 30 °C.

Bevorzugt wird die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert oder löst und dann mit einem Alkylhalogenid und mindestens einer Base umsetzt.

Bevorzugt werden der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Base 1:1 bis 1:5 beträgt.

Bevorzugt wird das nach der Umsetzung erhaltene Zwei-Phasen-System separiert und als wäßrige Phase weiterverarbeitet.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Metall)salze von Alkylphosphonigen Säuren als Vorprodukte zur chemischen Synthese.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren zur Herstellung von phosphororganischen Verbindungen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren als Flammschutzmittel oder zur Herstellung von Flammschutzmitteln.

Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren zur Herstellung von Flammschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyamid.

Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren zur Herstellung von Flammschutzmitteln für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich elementarer gelber Phosphor nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Alkylierungsmitteln im Zweiphasensystem (organisches Lösungsmittel/Base) und ggf. in Anwesenheit eines (Phasen-Transfer-)Katalysators unter äußerst milden Bedingungen zum (Metall)salz der entsprechenden Alkylphosphonigen Säure  $\text{RP}(\text{:O})\text{HOH}$  umsetzen läßt.

Daneben können geringe Mengen an Dialkylphosphinsäuren, Trialkylphosphanoxid  $\text{R}_3\text{P}(\text{:O})$ , Dialkylphosphanoxid und nicht identifizierte Phosphorverbindungen entstehen, die auf übliche Weise aus dem Produktgemisch entfernt werden. Als Nebenprodukt entsteht ferner Wasserstoff, der problemlos aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann. Die vorgenannten Dialkylphosphinsäuren lassen sich aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und können andersweitig eingesetzt oder weiterverarbeitet werden.

Überraschenderweise entstehen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weder Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) noch Alkylphosphane ( $\text{RPH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{PH}$ ) in nennenswerten Mengen. Durch Wahl geeig-

neter Reaktionsbedingungen - wie dem Hinzufügen geringer Anteile von Alkoholen zur organischen Phase - wird die Bildung sämtlicher nicht identifizierter phosphorhaltiger Nebenprodukte zugunsten des Hauptprodukts, den (Metall)salzen der Alkylphosphonige Säure, auf ein überraschend geringes Maß von wenigen Mol% des eingesetzten gelben Phosphors minimiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeführt werden, daß man das Lösungsmittel zusammen mit dem Phasen-Transfer-Katalysator vorlegt und ggf. über den Schmelzpunkt des gelben Phosphors hinaus erwärmt, dann den elementaren (gelben) Phosphor zufügt, das Gemisch unter starkem Rühren auf Temperaturen von beispielsweise -10 bis +30 °C abkühlt und anschließend das Alkylhalogenid zufügt.

Die Reaktion wird durch Zugabe der Base gestartet. Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionssystem beispielsweise mit Wasser verdünnt werden und anschließend werden die leichtflüchtigen Anteile ( $H_2$ ,  $PH_3$ ,  $RPH_2$ ,  $R_2PH$  und überschüssiges Alkylhalogenid etc.) entfernt.

Man erhält hiernach ein basenhaltiges/organisches Zwei-Phasen-System, dessen Phasen getrennt werden. Die Inhaltsstoffe aus den Phasen werden analytisch bestimmt.

Die basenhaltige Phase kann nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik aufgearbeitet werden, um die reinen Säuren, wie beispielsweise Alkylphosphonige Säure zu gewinnen (etwa durch Ionenaustausch oder Destillation).

Die Reaktionspartner können auch in anderer Reihenfolge zusammengegeben werden, beispielsweise dadurch, daß man diese kontinuierlich in dem oben definierten Molverhältnis in einen Reaktor (Druckrohr, Druckreaktor oder Kaskade) einträgt und nach Verweilzeiten von 0,5 bis 2 h aus dem Reaktor wieder ausschleust. Die nach der Phasentrennung erhaltene organische Phase, die noch die Hauptmenge des ggf. eingesetzten Phasen-Transfer-Katalysators enthält, wird zweckmäßigerweise recycliciert.

### Beispiel 1: Methylphosphonige Säure

In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 26,1 (0.05 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60 °C vorgeheizt. Nach Zugabe von 31 g (1 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf -10 °C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid zudosiert. Danach wurde auf 20 °C erwärmt und innerhalb von 8 Stunden 500 g 50%ige wässrige Kaliumcarbonat-Lösung zudosiert, wobei die Temperatur auf 20 °C gehalten wurde. Innerhalb einer weiteren Stunde wurde 300 g Wasser zugegeben, danach zwei weitere Stunden nachgerührt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.

Die wässrige Phase (Auswaage: 900 g) enthielt 52.7 Mol% Methylphosphonige Säure, 18,9 Mol% Phosphorige Säure, 22,7 Mol% Hypophosphorige Säure, 2,8 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Kaliumsalze sowie 2 Mol% Dimethyldiphosphin.

Aus den in Beispiel 1 hergestellten Salze lassen sich in bekannter Weise die Säuren, beispielsweise durch Ionenaustausch darstellen.



## Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren II

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Carbonaten, Bicarbonaten, Amiden, Alkoholaten, Aminbasen und/oder festen Hydroxiden als Basen umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System aus mindestens einer Base und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide handelt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 0 bis 30 °C beträgt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert oder löst und dann mit einem Alkylhalogenid und mindestens einer Base umsetzt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Base 1:1 bis 1:5 beträgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das nach der Umsetzung erhaltene Zwei-Phasen-System separiert und weiterverarbeitet wird.
14. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten (Metall)salze von Alkylphosphonigen Säuren als Vorprodukte zur chemischen Synthese.

15. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren zur Herstellung von phosphororganischen Verbindungen.
16. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren als Flammenschutzmittel oder zur Herstellung von Flammenschutzmitteln.
17. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für thermoplastische Polymere wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Polyamid.
18. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten (Metall)-salze von Alkylphosphonigen Säuren zur Herstellung von Flammenschutzmitteln für duroplastische Harze wie ungesättigte Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Acrylate.

## Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren II

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Metall)salzen von Alkylphosphonigen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man elementaren gelben Phosphor mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Carbonaten, Bicarbonaten, Amiden, Alkoholaten, Aminbasen und/oder festen Hydroxiden als Basen umsetzt.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten (Metall)salze von Alkylphosphonigen Säuren.